รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การปลูกท่อนาโนในระบบแก๊สที่อุณหภูมิสูง

Growth of Nanotubes in the Gas System at High Temperatures

โดย ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม และคณะ

กุมภาพันธ์ 2550

สัญญาเลขที่ BRG4780009

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การปลูกท่อนาโนในระบบแก๊สที่อุณหภูมิสูง

Growth of Nanotubes in the Gas System at High Temperatures

คณะผู้วิจัย

ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ดร. พิศิษฐ์ สิงห์ใจ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
รองศาสตราจารย์ ธิติพันธุ์ ทองเต็ม มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

บทคัดย่อ

ได้ทำการสังเคราะห์ carbon nanotubes (CNTs) บน substrates ที่เป็น 304 stainless steel และ glass slide โดยใช้ iron เป็น catalyst ด้วยการ spark ลวด Fe เพื่อ form เป็น catalytic dots / islands โดยใช้ 4-6 kV applied voltages ทำการสังเคราะห์ CNTs ใน gas mixture ของ 10 ml/s Ar และ 0.1 ml/s C_2H_2 ที่อุณหภูมิ 700 - 900 K เป็นเวลา 300 s และศึกษา effect ของ oxide และ gold sputtering ต่อการเติบโตของ CNTs นอกจากนี้ยังได้สังเคราะห์ CNTs หรือ multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) บน Fe_2O_3 painted copper sheets และ NiO powder โดยการ decomposition ของ ethanol ที่ high temperatures พบว่า electrical resistivity มีค่าเพิ่มขึ้นตาม I_D/I_G ratio ที่เพิ่มขึ้น สำหรับ catalyst-free substrates ได้สังเคราะห์ carbon nanorods (CNRs) บน filaments ของหลอดไฟฟ้าใน 10 ml/s Ar ที่ผสมด้วย 0.1 และ 0.2 ml/s C_2H_2 ที่ 900 K พบว่า field emission ของ CNRs มีความสอดคล้องกับสมการ Fowler-Nordheim จากนั้นหาลักษณะเฉพาะของ product เหล่านี้โดยใช้ AFM, SEM, EDX, TEM, XRD, TGA และ Raman analyzers

Abstract

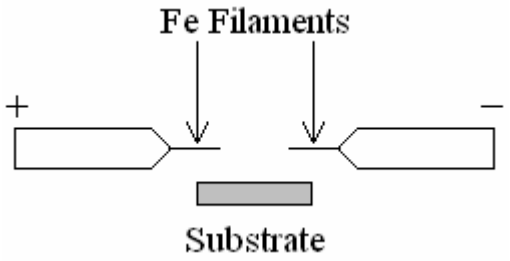
Carbon nanotubes (CNTs) were grown on 304 stainless steel and glass slide substrates using iron as a catalyst. Iron wire was sparked to form catalytic dots / islands using 4-6 kV applied voltages. The CNTs were grown in a gas mixture of 10 ml/s Ar and 0.1 ml/s C_2H_2 at a temperature range 700 - 900 K for 300 s. The effects of oxide and gold sputtering on their growth were studied. In addition, the CNTs or multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) were synthesized on Fe_2O_3 painted copper sheets and NiO powder by the catalytic decomposition of ethanol at high temperatures. The electrical resistivity was increased with the increase of the I_D/I_G ratio. For catalyst-free substrates, carbon nanorods (CNRs) were grown on the filaments of light bulbs in 10 ml/s Ar containing 0.1 and 0.2 ml/s C_2H_2 at 900 K. Field emission of the CNRs is in accord with the Fowler-Nordheim equation. The products were analyzed using AFM, SEM, EDX, TEM, XRD, TGA and Raman analyzers to determine their characteristics.

บทนำ

นับตั้งแต่การค้นพบ carbon nanotubes (CNTs) ได้มีการศึกษา CNTs กันอย่างกว้างขวาง ทำให้ทราบว่า CNTs มีสมบัติที่น่าสนใจมาก เช่นสามารถนำไปทำเป็น nanotip สำหรับ scanning tunnelling microscrope (STM) [1] , electron sources of ultra-high luminescence light-source device [2], interconnection of nanostructures [3], household light bulbs [4], nanoelectronics [5], flat panel displays [6], nanofilaments and nanobeads [7], single - walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper / epoxy resin matrix nanocomposites [8] และอื่น ๆ อาจทำการสังเคราะห์ CNTs ได้หลายวิธี เช่น chemical vapor deposition (CVD) [9-11], graphite arc-discharge [12], electrophoresis [13], laser pulse power [14] และ hydrothermal [15,16] โดย CVD เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ CNTs กันมาก และใช้ Fe, Co และ Ni เป็น catalyst ในกระบวนการ [10] ซึ่งจะทำหน้าที่เสริมการ decomposition ของ carbon precursors, การ diffusion ของ carbon atoms, การกำเนิด metastable carbides and graphitic sheets และ อื่น ๆ [10] ในการวิจัยนี้ จะทำการศึกษาการสังเคราะห์ CNTs บน substrates ชนิดต่าง ๆ ทั้งที่ใช้และไม่ต้องใช้ catalysts ภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ ที่อุณหภูมิสูง ตลอดจนวิเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของ CNTs ที่สังเคราะห์ได้นี้

การทดลอง

โดยการใช้ substrates ที่เป็น 304 stainless steel ที่ polish ด้วย 0.1 μm alumina และ glass slides ก่อนทดลองทำความสะอาดด้วย alcohol ทำการ deposition สาร catalysts โดยการใช้ applied voltage ในช่วง 4 - 6 kV ทำการ spark ด้วยลวด Fe ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 mm เพื่อให้เกิดเป็น Fe dots / islands บน substrates ดังแสดงในรูปที่ 1



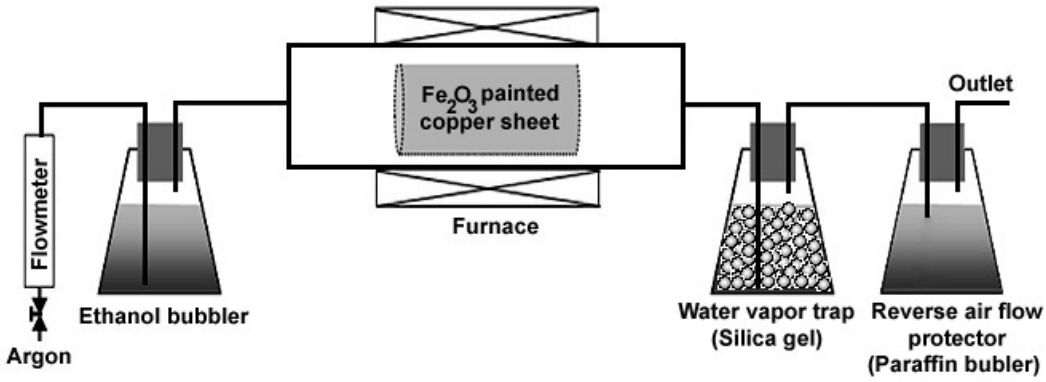
รูปที่ 1. การ spark ลวด Fe เหนือ substrate

และยังได้ใช้ tungsten จากไส้หลอดไฟฟ้า (12 V, 21 W) เป็น substrate โดยการ etch ด้วย 48 % HF เป็นเวลา 5 s ล้างด้วยน้ำกลั่นและตากให้แห้งใน ambient atmosphere (กรณีนี้ไม่ต้องใช้ catalyst ช่วยในการเกิดปฏิกิริยา แต่ etch เพื่อให้มี defect เกิดขึ้นบนผิวของ tungsten filaments)

นำ substrates ดังกล่าวนี้ไปแขวนใน high temperature reaction chamber และไล่อากาศออกด้วย Ar จากนั้น heat สารตัวอย่างใน dynamic atmosphere ของ 10 ml/s Ar จนกระทั่งได้อุณหภูมิตามต้องการจึงผสมด้วย 0.1 ml/s C_2H_2 ดำเนินการสังเคราะห์ CNTs เป็นเวลา 300 s (สำหรับกรณีของ tungsten filaments ได้ใช้ 0.2 ml/s C_2H_2 ด้วย) จากนั้นจึงปล่อยให้ substrates เย็นลงสู่อุณหภูมิห้องใน flowing Ar

นอกจากนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์ CNTs หรือ multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) โดยให้ ethanol เกิดการ decomposition เหนือ powders ของ iron oxide และ nickel oxide ซึ่งทำหน้าที่เป็น catalysts ด้วย

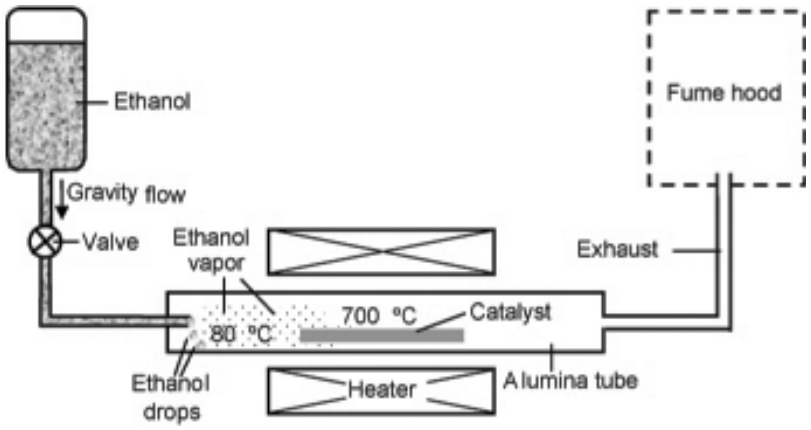
ในกรณีของ iron oxide catalyst ได้นำของผสมของ iron oxide และ ethanol ไป paint บน 60 x 170 mm^2 copper sheets จากนั้นม้วนแต่ละ sheet และสอดเข้าไปใน tube furnace ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ CNTs โดยใช้ iron oxide เป็น catalyst

ทำการ heat สารตัวอย่างใน flowing argon จนกระทั่งอุณหภูมิเป็น 650 ^{o}C จากนั้นปล่อยให้ argon ไหลผ่าน ethanol ด้วยอัตรา 10 ml/s เป็นเวลา 3 และ 6 h จึงปล่อยให้ copper sheet เย็นลงสู่อุณหภูมิห้องในบรรยากาศ argon หลังจากนั้น treat สารตัวอย่างด้วย HCl (1 M) จะมี product สีดำเกิดขึ้นบน copper sheet

ในกรณีของ nickel oxide catalyst ได้ทำการสังเคราะห์ CNTs หรือ multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) โดยให้ 0.2 ml/min ethanol เกิดการ decomposition ที่ 700 ^{o}C เป็นเวลา 1-18 h เหนือ 0.5 g nickel oxide powder ดังแผนภาพแสดงการทดลองในรูปที่ 3



รูปที่ 3. แผนภาพแสดงการสังเคราะห์ CNTs โดยใช้ nickel oxide เป็น catalyst

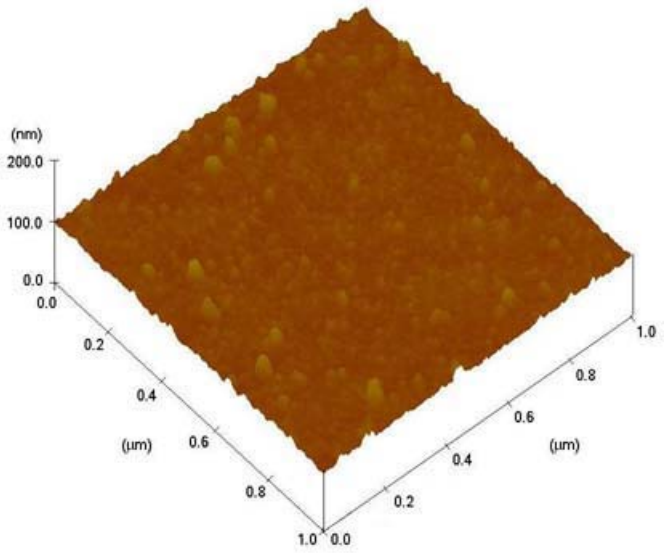
นำสารตัวอย่างที่ได้เหล่านี้ไป analyze ด้วย x-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive x-ray (EDX) analyzer, transmission electron microscope (TEM), atomic force microscope (AFM), thermogravimetric analyzer (TGA) และ Raman spectrometer

ผลทดลองและการวิเคราะห์ผลทดลอง

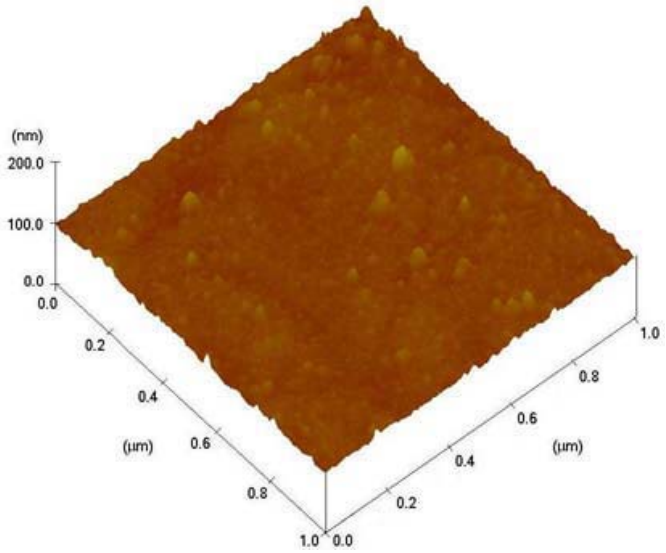
Stainless Steel Substrates

Fe-deposited dots

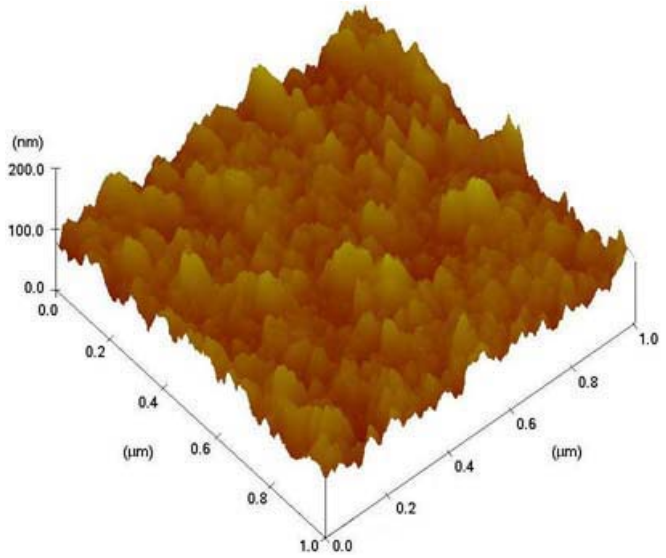
โดยการใช้ applied voltage เท่ากับ 6 kV ทำการ spark ด้วย Fe บน stainless steel (SS) substrates และได้ผลของ AFM patterns ดังแสดงในรูปที่ 4 ในการทดลองนี้พบว่ามี Fe-deposited dots เกิดขึ้น โดยการ deposition ที่เกิดขึ้นนี้มีลักษณะเป็นแบบ irregular patterns บนพื้นที่ 1 μm x 1 μm ของ substrates ค่า root mean square (RMS), mean roughness และ maximum height สำหรับการ spark ด้วยจำนวนครั้งต่าง ๆ กันได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 ซึ่งแสดงว่าค่าเหล่านี้มีการเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของจำนวนครั้งในการ spark และบางครั้ง dot เหล่านี้อาจ slide ไปบน substrate เนื่องจาก sparking force ดังแสดงในรูปที่ 5 และ dot ที่เกิดครั้งหลังอาจ collide กับ dot ที่เกิดครั้งก่อนและเชื่อมติดกันได้ ทำให้ dot มีลักษณะ irregular ได้เช่นกัน


(nm)
200.0
100.0
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
(µm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
(µm)

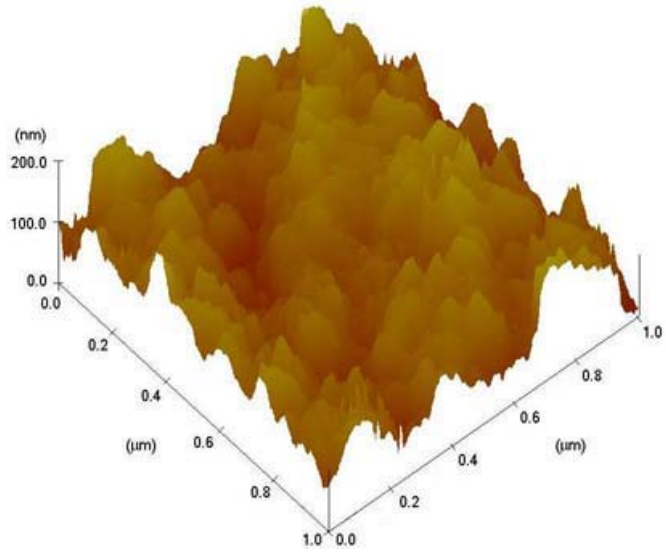
(ก)


(nm)
200.0
100.0
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
(µm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
(µm)

(ข)



(ค)

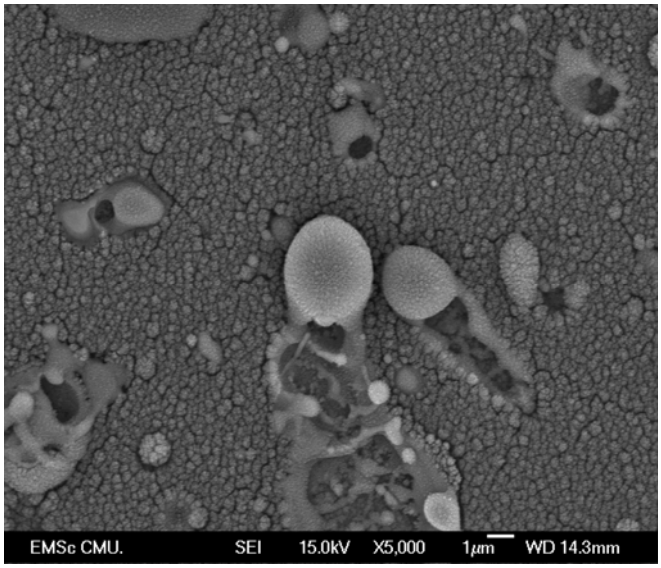


(ง)

รูปที่ 4. AFM patterns ของ Fe-deposited dots บน 1 μm x 1 μm stainless steel substrates โดยการ spark ด้วย applied voltage เท่ากับ 6 kV เป็นจำนวน (ก-ง) 1, 2, 10 และ 100 ครั้ง ตามลำดับ

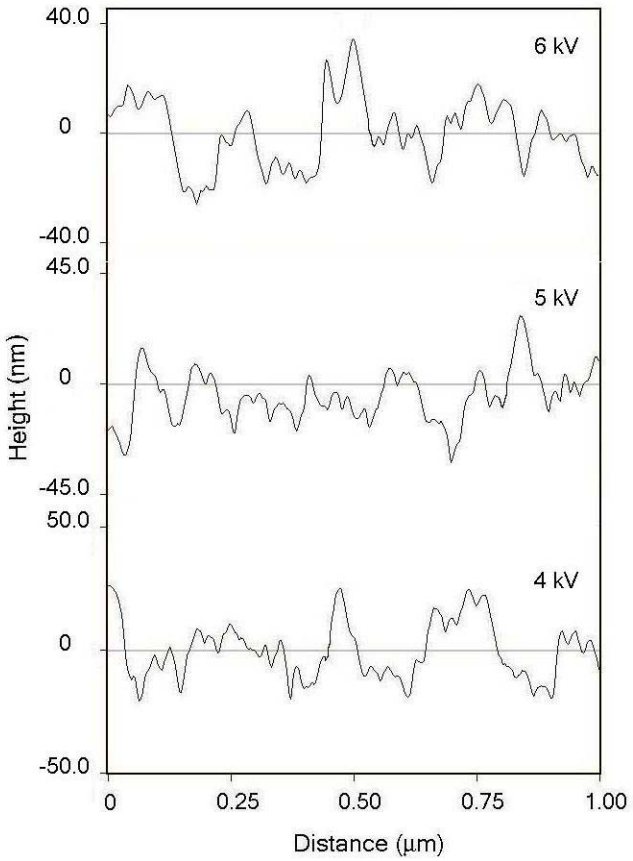
ตารางที่ 1. ค่า RMS, mean roughness และ maximum height บนพื้นที่ 1 μm x 1 μm ที่ได้ทำการ spark ด้วยจำนวนครั้งต่าง ๆ กัน

Sparking number	RMS values (nm)	Mean roughness (nm)	Maximum height (nm)
1	3.695	2.639	36.330
2	3.714	2.687	47.313
10	14.572	11.530	120.23
100	30.987	24.616	222.33



รูปที่ 5. SEM image ของ Fe deposited dots บน substrate ที่ spark ด้วย applied voltage เท่ากับ 6 kV เป็นจำนวน 100 ครั้ง

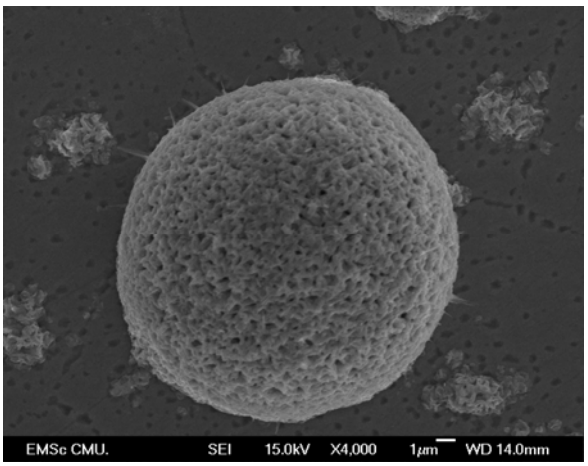
โดยการใช้ applied voltage เท่ากับ 4, 5 และ 6 kV ได้ทำการ spark ลวด Fe บน SS substrates จำนวน 10 ครั้ง และดำเนินการ section analysis เป็นระยะทาง 1 μm ดังแสดงในรูปที่ 6 พบว่า patterns ที่ได้มีลักษณะเป็นแบบ irregular โดย RMS ที่ applied voltage เท่ากับ 4, 5 และ 6 kV มีค่าเป็น 11.038, 12.169 และ 13.687 nm ตามลำดับ แสดงว่าค่าเหล่านี้มีความอ่อนไหวต่อ applied voltage ที่ใช้ นอกจากนี้ยังพบว่า height ของ dots มีการเพิ่มขึ้นตาม applied voltage เช่นเดียวกับจำนวนครั้งในการ spark เช่นกัน



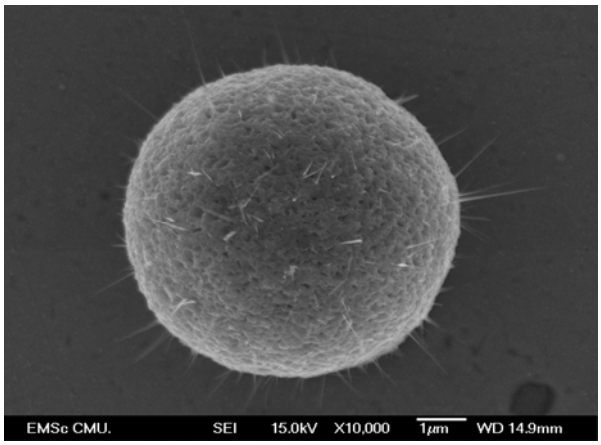
รูปที่ 6. Section analysis ของ substrates ที่เกิดจากการ spark ลวด Fe โดยใช้ applied voltages เท่ากับ 4, 5 และ 6 kV เป็นจำนวน 10 ครั้ง

การสังเคราะห์ CNTs

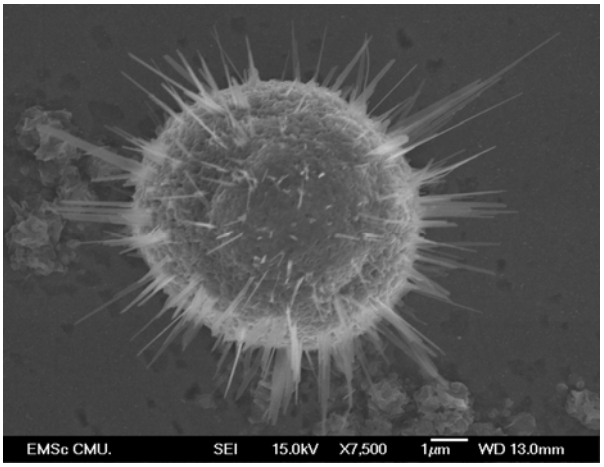
ทดลองสังเคราะห์ CNTs บน SS substrate ที่มิได้มีการ deposition ด้วยลวด Fe บนพื้นผิวที่ 900 K ปรากฏว่าไม่มี CNTs เกิดขึ้น แสดงว่าไม่สามารถสังเคราะห์ CNTs บน SS substrate โดยไม่มี catalyst ได้ จึงได้นำ Fe filament ไป spark บน substrates และดำเนินการสังเคราะห์ CNTs ที่อุณหภูมิสูง ดังผลของ SEM images ในรูปที่ 7 โดย CNTs มีการเติบโตในทุกทิศทาง มีรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกัน แม้ว่าอุณหภูมิจะต่ำถึง 700 K ยังคงมี CNTs เกิดขึ้นได้บ้างเล็กน้อย จำนวนครั้งในการ spark อาจไม่มีบทบาทต่อการเติบโตของ CNTs เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์ CNTs ที่ 700 K และ 900 K กรณีแรก CNTs มีขนาดสั้นกว่ากรณีหลัง maximum growth rate ที่ 700 K และ 900 K มีค่าโดยลำดับเป็น 6.2 และ 16 nm/s โดยพบว่า growth rate มีความอ่อนไหวต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มาก ที่อุณหภูมิใด ๆ มีทั้ง CNTs ที่มีขนาดสั้นและยาวแสดงว่ามีการกำเนิดของ CNTs ที่ไม่พร้อมกัน



(ก)



(ข)

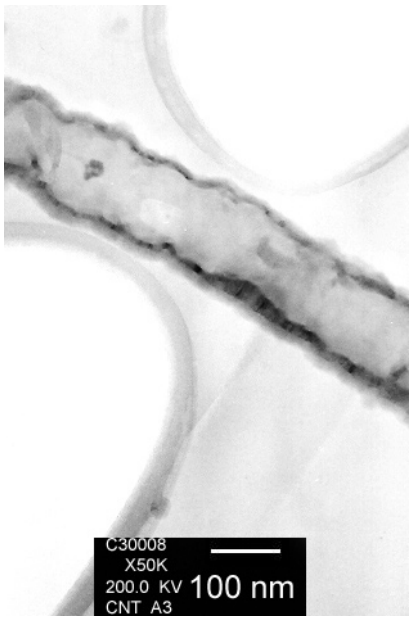


(ค)

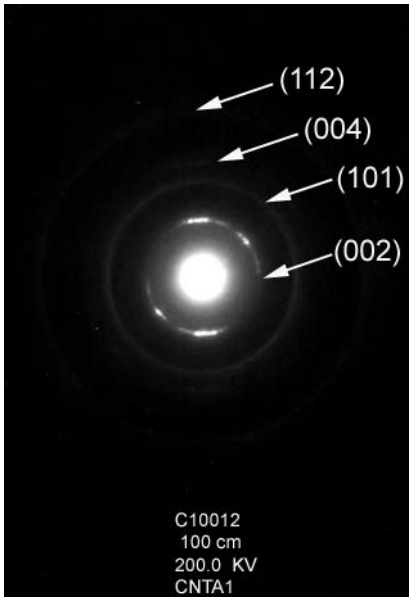
รูปที่ 7. SEM images ของ CNTs สำหรับจำนวนครั้งในการ spark และ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่าง ๆ กัน (ก) 1 ครั้ง / 700 K, (ข) 10 ครั้ง / 700 K และ (ค) 10 ครั้ง / 900 K

ลักษณะเฉพาะของ CNT

ได้นำ CNTs ที่สังเคราะห์ที่ 900 K ใส่ลงใน beaker ที่มี deionized water สั่นด้วย ultrasonic vibration และหยด CNT-dispersed water บน copper grid ทิ้งให้แห้งใน ambient atmosphere ได้ผลการทดลองของ TEM image และ selected area electron diffraction (SAED) pattern ดังแสดงในรูปที่ 8 ในการทดลองนี้พบว่า surface ของ CNT มีลักษณะที่เป็นแบบ irregular ซึ่งแสดงถึงความไม่ perfect ของ CNT ที่เกิดขึ้น กล่าวคือ ประกอบด้วย defects และ disordering atoms นอกจากนี้ยังพบว่า thickness ของผนัง CNT มีค่าประมาณ 16 nm และ SAED pattern ประกอบด้วยวงกลม 4 วงซ้อนกันที่สอดคล้องกับระนาบ (002), (101), (004) และ (112) โดยระนาบ (002) มี intensity สูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ JCPDS software [17] จะสอดคล้องกับ carbon (hexagonal structure) และเนื่องจาก diffraction rings มีลักษณะ diffuse แสดงว่า CNT ประกอบด้วย defects และ disordering atoms



(ก)



(ข)

รูปที่ 8. (ก) TEM image และ (ข) SAED pattern ของ CNT ที่สังเคราะห์ที่ 900 K

Glass Slide Substrates

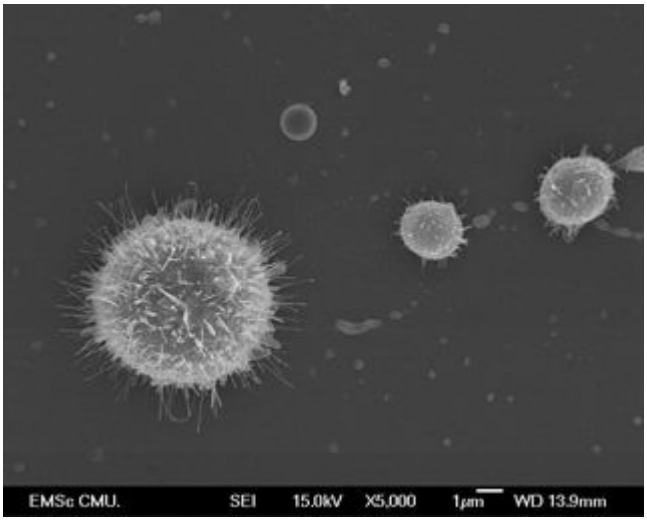
ผลของ catalyst

นำแผ่น glass slide ที่ใช้ในการทดลองไปวิเคราะห์ด้วย EDX พบว่าประกอบด้วย Na, Mg, Al, Si, Ca และ O ดังในตารางที่ 2 แสดงว่าแผ่น slide นี้ประกอบด้วย oxide ของโลหะดังกล่าวนี้

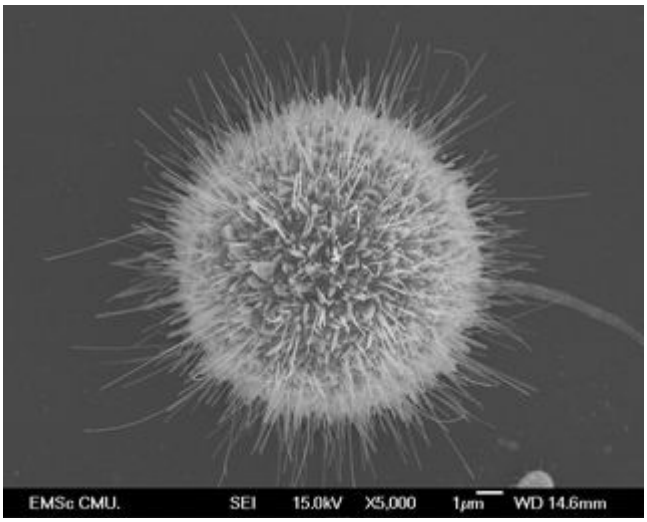
ตารางที่ 2. EDX analysis (K line) ของ glass slide

Element	wt %	at %
O K	47.68	61.17
Na K	8.72	7.78
Mg K	2.70	2.28
Al K	0.29	0.22
Si K	35.42	25.89
Ca K	5.19	2.66
Total	100.00	100.00

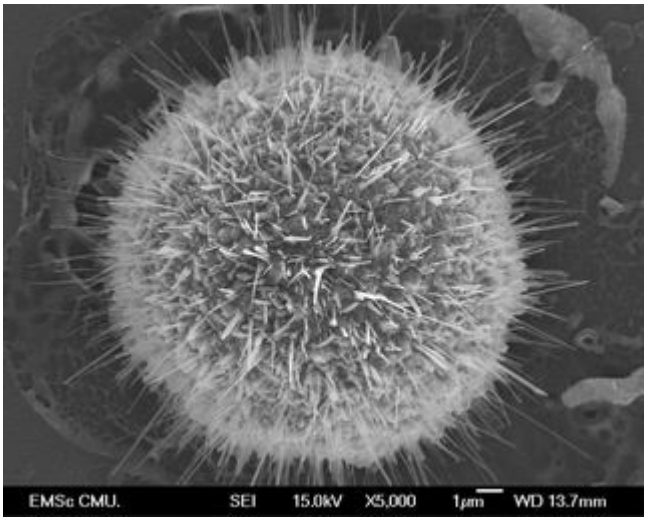
ทดลองใช้ glass slide เป็น substrate และทำการสังเคราะห์ CNTs ที่ 900 K ปรากฏว่าไม่มี CNTs เกิดขึ้น แสดงว่าไม่สามารถสังเคราะห์ CNTs บน glass slide โดยไม่มี catalyst ได้ จึงได้นำ Fe filament ไป spark บน glass slides โดยการ spark เป็นจำนวน 1, 2, 10 และ 100 ครั้ง เพื่อให้เกิดเป็น catalytic dots โดยเมื่อ spark จะเกิด dots กระจายไปทุกทิศทาง มีขนาดลดลงตามระยะทางที่เพิ่มขึ้น และมีจำนวน dots เพิ่มมากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของจำนวนครั้งในการ spark อย่างไรก็ตาม อาจมี dots ใหม่ collide กับ dots ที่เกิดขึ้นก่อนทำให้ dots ทั้งสองเชื่อมติดกันได้ จากนั้นดำเนินการสังเคราะห์ CNTs ที่ 900 K ดังผลของ SEM images ในรูปที่ 9 โดยจะพบว่า จำนวนครั้ง


EMSc CMU.
SEI
15.0kV
X5,000
1μm
WD 13.9mm

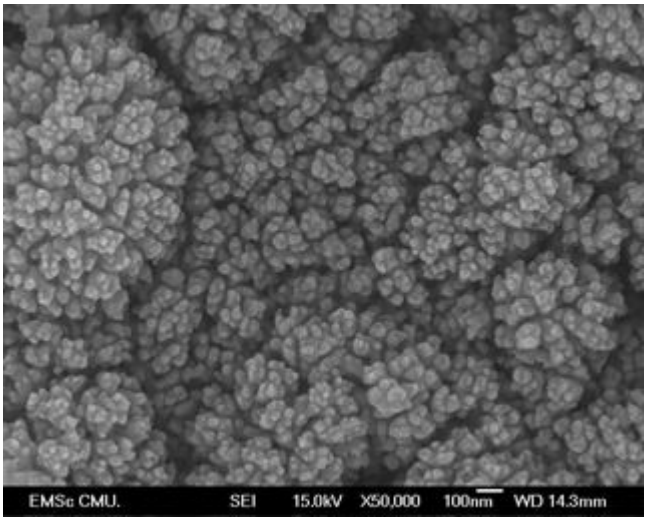
(ก)


EMSc CMU.
SEI
15.0kV
X5,000
1μm
WD 14.6mm

(ข)



(ค)

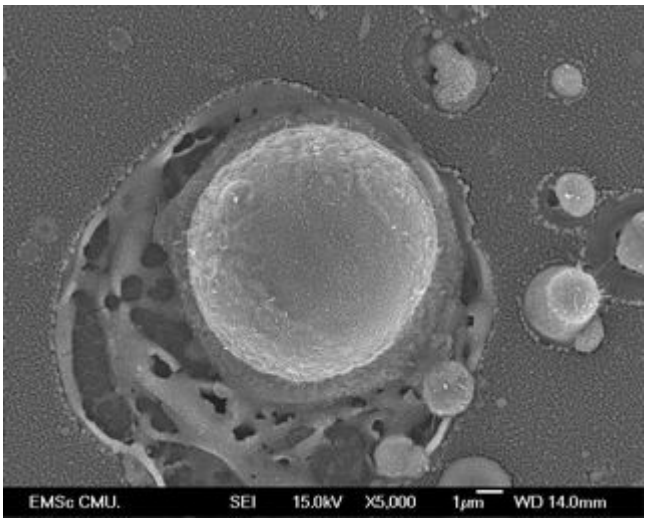


(ง)

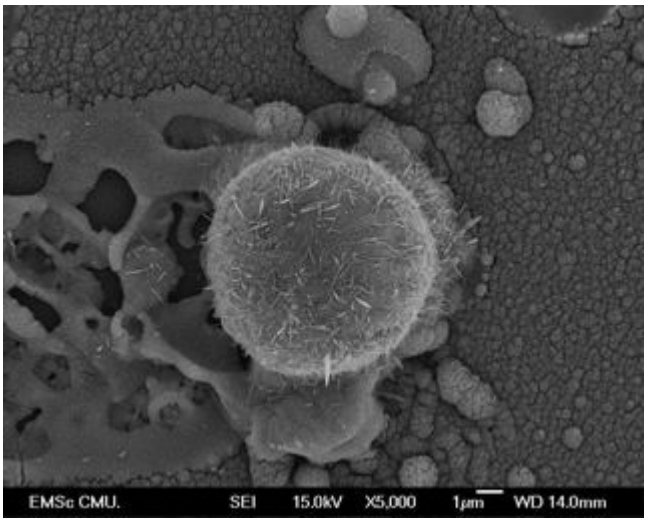
รูปที่ 9. Fe-deposited dots ที่มี CNTs เติบโตที่ 900 K บน dots ที่ spark เป็นจำนวน (ก-ง) 1, 2, 10 และ 100 ครั้ง ตามลำดับ

ผลของอุณหภูมิ

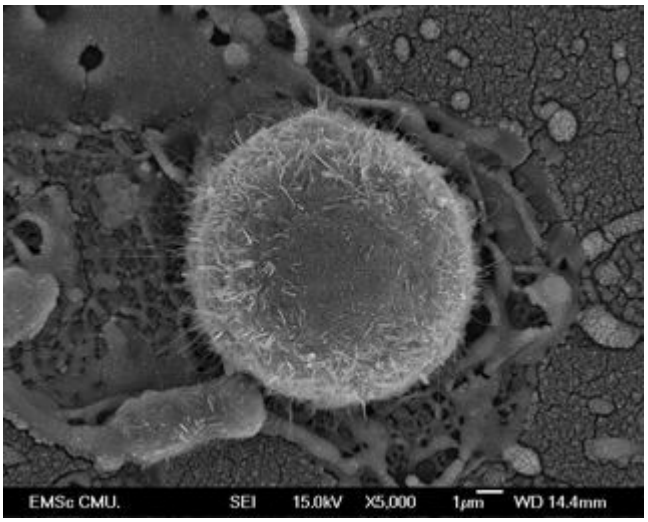
โดยใช้ glass slides ที่ทำการ spark จำนวน 100 ครั้ง และนำไปสังเคราะห์ CNTs ที่อุณหภูมิ 700, 750, 800, 850 และ 900 K เพื่อจะหาอุณหภูมิต่ำสุดที่สามารสังเคราะห์ CNTs ได้เป็นผลสำเร็จ และได้ผลของ SEM images ดังแสดงในรูปที่ 10 ที่ 700 K มี CNTs เริ่มเติบโตบน dot โดยเฉพาะกับ dot ที่มีขนาดเท่ากับหรือใหญ่กว่า 1 μm สำหรับที่ 750 K มี CNTs เกิดขึ้นอย่างชัดเจน แต่มีขนาดค่อนข้างสั้น CNTs ที่สังเคราะห์นี้มีขนาดยาวขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ที่แต่ละอุณหภูมิ CNTs มีขนาดที่หลากหลายทั้งสั้นและยาวผสมกัน โดยมี growth rate ของ CNTs มีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการสังเคราะห์ และมีค่าสูงสุดเป็น 2.14×10^{-2} μm/s ที่ 900 K



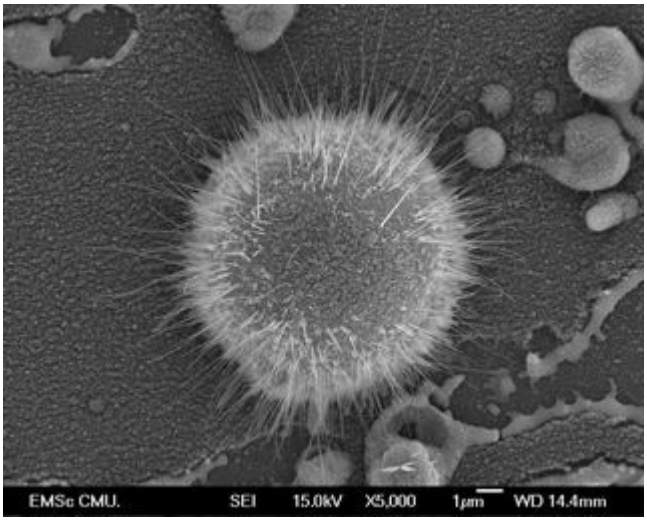
(ก)


EMSc CMU.
SEI
15.0kV
X5,000
1μm
WD 14.0mm

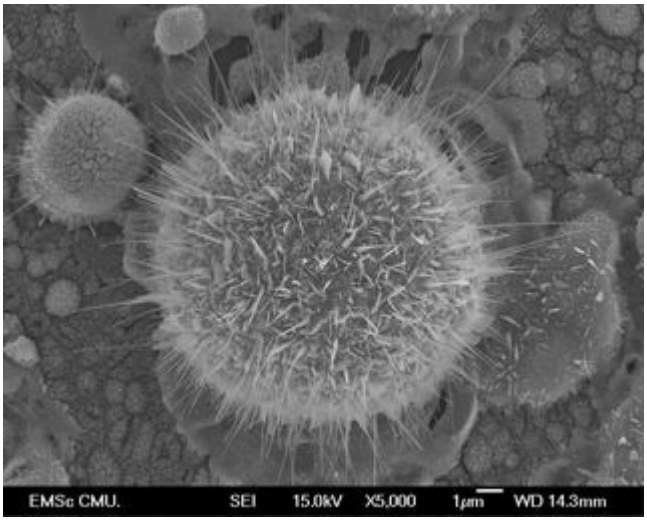
(ข)


EMSc CMU.
SEI
15.0kV
X5,000
1μm
WD 14.4mm

(ค)



(ง)

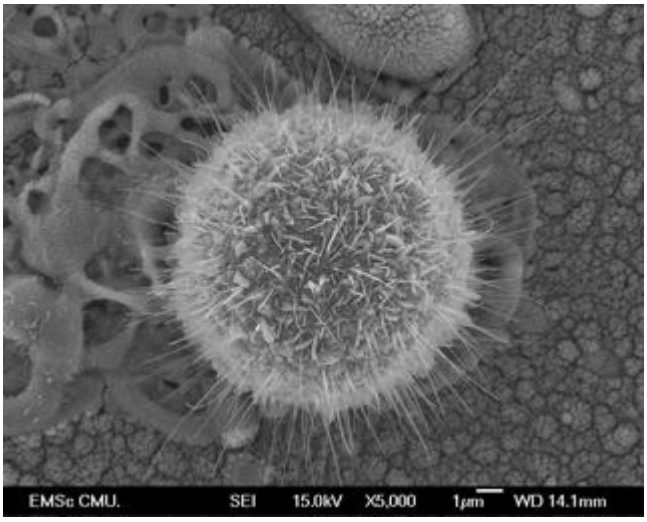


(จ)

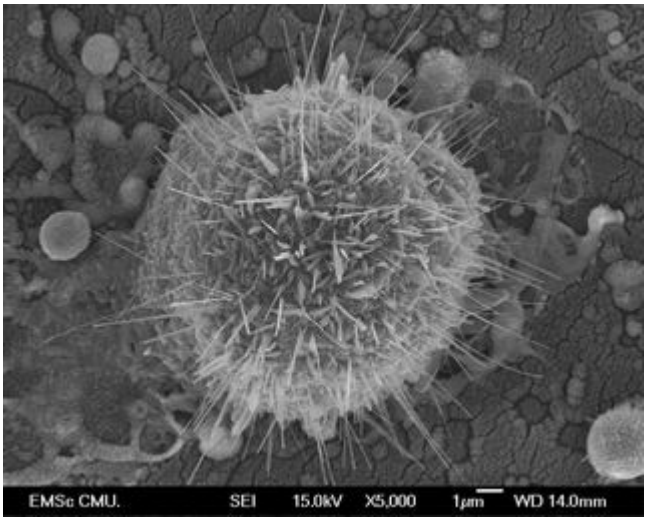
รูปที่ 10. SEM images ของ CNTs ที่ปลูกบน Fe-deposited dots ที่ (ก-จ) 700, 750, 800, 850 และ 900 K ตามลำดับ

ผลของ oxide

ได้ศึกษาผลของ oxide ที่เคลือบบน dots โดยแทนที่จะ spark และสังเคราะห์ CNTs ทันทีเหมือนดังการทดลองข้างบนนี้ ได้ทำการ spark ลวด Fe บน glass slides เป็นจำนวน 100 ครั้งและปล่อยให้มีการเกิด oxide บน dots ภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ ก่อนการสังเคราะห์ CNTs ที่ 900 K และได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 11 เมื่อเปรียบเทียบกับ CNTs ที่ปลูกหลังจากการ spark ทันทีที่อุณหภูมิเดียวกัน (รูปที่ 10 จ) พบว่า oxide ที่เคลือบบน dots แสดงบทบาทเพียงเล็กน้อยต่อการเติบโตของ CNTs



(ก)

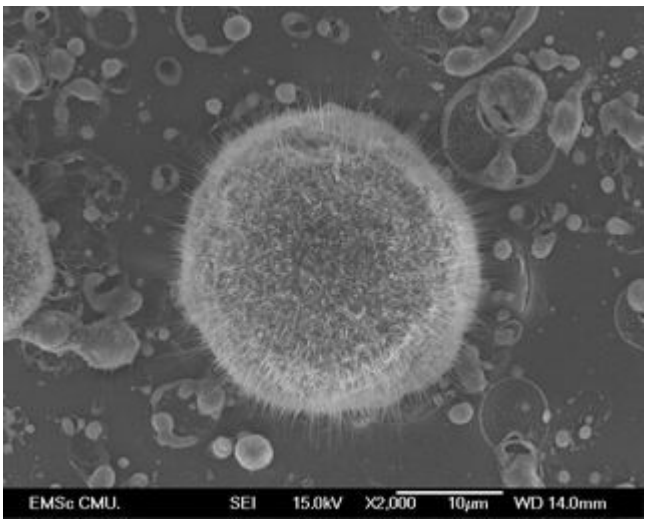


(ข)

รูปที่ 11. CNTs ที่สังเคราะห์ที่ 900 K บน Fe-deposited dots (ก) สังเคราะห์หลังจาก spark แล้ว 1 สัปดาห์ (ข) สังเคราะห์หลังจาก spark และทิ้งไว้ 24 h ใน alcohol

Au-sputtered substrate

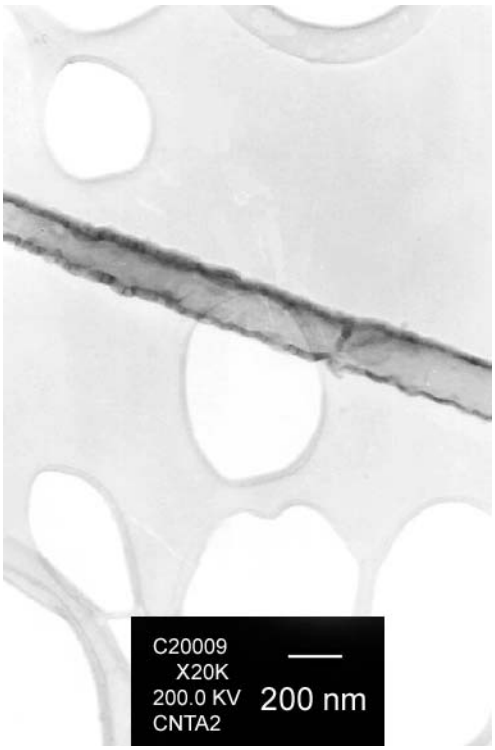
ทำการ spark ลวด Fe บน Au-sputtered glass slide และดำเนินการสังเคราะห์ CNTs ที่ 900 K ดังผลของ SEM image ในรูปที่ 12 พบว่าสามารถสังเคราะห์ CNTs ได้เช่นกัน



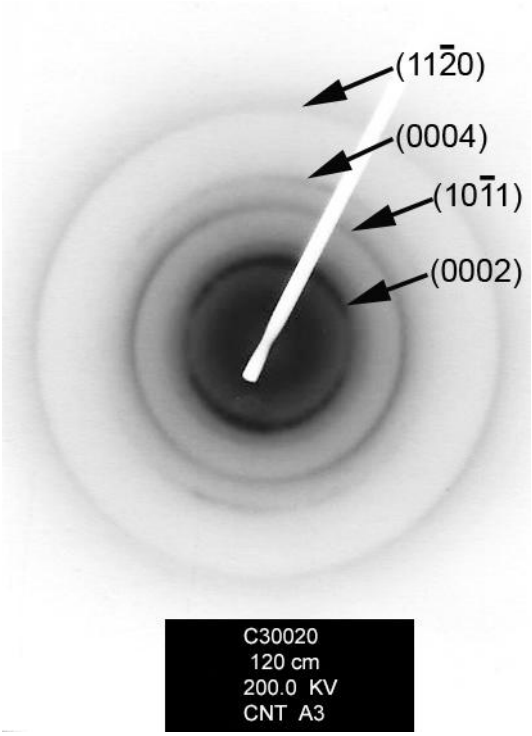
รูปที่ 12. SEM image ของ CNTs ที่สังเคราะห์บน Au-sputtered slide

ลักษณะเฉพาะของ CNT

ได้นำ CNTs ที่สังเคราะห์ที่ 900 K ใส่ลงใน beaker ที่มี deionized water สั่นด้วย ultrasonic vibration และหยด CNT-dispersed water บน copper grid ทิ้งให้แห้งใน ambient atmosphere ได้ผลทดลองของ TEM และ SAED ดังในรูปที่ 13 พบว่า surface ของ CNT มีลักษณะที่เป็นแบบ irregular ซึ่งแสดงถึงความไม่ perfect ของ CNT ที่เกิดขึ้น กล่าวคือประกอบด้วย defects และ disordering atoms อัตราส่วนของ diameter : thickness ของ CNT มีค่าเป็น 8 : 1 และ SAED pattern ประกอบด้วยวงกลม 4 วงซ้อนกันที่สอดคล้องกับระนาบ (0002) , $(10\bar{1}1)$, (0004) และ $(11\bar{2}0)$ โดยระนาบที่มี intensity สูงที่สุดเป็น (0002) เมื่อเปรียบเทียบกับ JCPDS software [17] จะสอดคล้องกับ carbon (hexagonal structure) และเนื่องจาก diffraction rings มีลักษณะ diffuse แสดงว่า CNT ประกอบด้วย disordering atoms



(ก)



(ข)

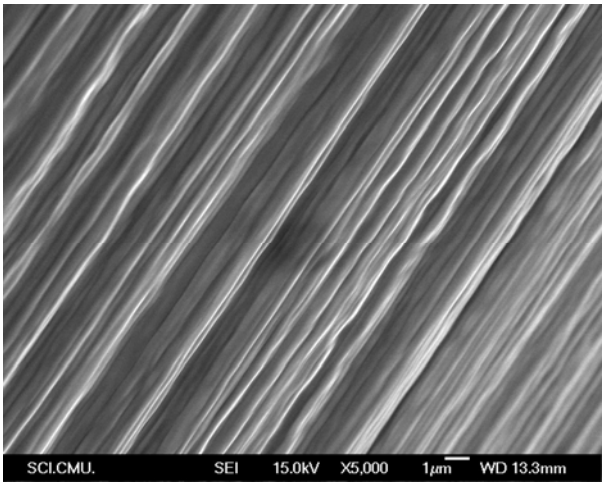
รูปที่ 13. (ก) TEM image และ (ข) SAED pattern ของ CNT ที่สังเคราะห์ที่ 900 K

Tungsten Filament Substrates

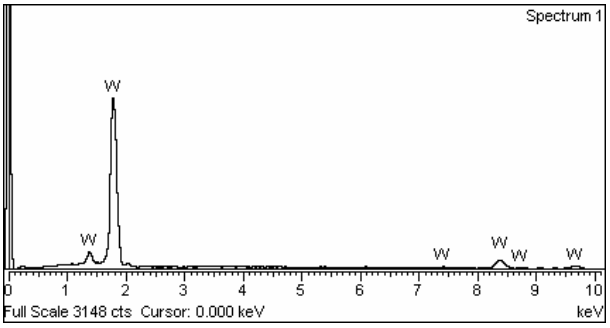
SEM และ EDX

ได้ทำการศึกษา SEM และ EDX บน filament ทั้งก่อนและหลังการสังเคราะห์ carbon nanorods (CNRs) ที่ 900 K และได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 14 และ 15 ก่อนการทดลอง substrate มีลักษณะเป็น wavy surface และ ตรวจพบว่ามี tungsten เป็นส่วนประกอบ หลังการทดลองพบว่า maximum growth rate ของ CNRs มีค่าเพิ่มขึ้นหนึ่ง order of magnitude เมื่อ acetylene flow rate เพิ่มขึ้นจาก 0.1 ไปเป็น 0.2 ml/s ในการทดลองนี้มี CNRs เติบโตในทิศทางต่าง ๆ มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางไม่เกิน 100 nm และมีความยาวถึง 3,600 nm ส่วนรูปร่างของ CNRs มีทั้งที่มีลักษณะตรงและโค้งงอ การกำเนิด CNRs เป็นแบบ root growth mechanism และมีลักษณะ locally selective โดยการวิเคราะห์ด้วย EDX point analysis พบว่า CNRs ประกอบด้วย carbon ที่มี oxygen และ tungsten ผสมอยู่ด้วยเล็กน้อย ในระหว่างการสังเคราะห์ CNRs เป็นไปได้ที่ oxygen อาจมาจาก impurity ที่ผสมอยู่ใน argon หรือ oxygen อาจหลงเหลืออยู่ใน chamber ในระหว่างการ preheat สารตัวอย่าง หรือ oxygen อาจเกิดมาจากการ reduction ของ chamber ซึ่งทำด้วย high alumina porcelain โดย hydrogen จาก acetylene

ในระหว่างการศึกษา EDX point analysis ขนาดของ electron beam ซึ่งใหญ่กว่าขนาดของ CNR จึงทำให้ตรวจพบ oxygen และ tungsten ด้วย โดยธาตุทั้งสองนี้อาจกลั่นตัวเป็น tungsten oxide และจาก vapor-liquid-solid mechanism น่าจะเป็นไปได้ที่ tungsten sub-oxide ที่เป็น liquid-solid seeds ทำหน้าที่เป็น catalytic particles [18] โดยลักษณะเฉพาะ impurity และ selective growth ของ CNRs จะมีบทบาทต่อการปลดปล่อย electrons ของ tungsten filaments ด้วย

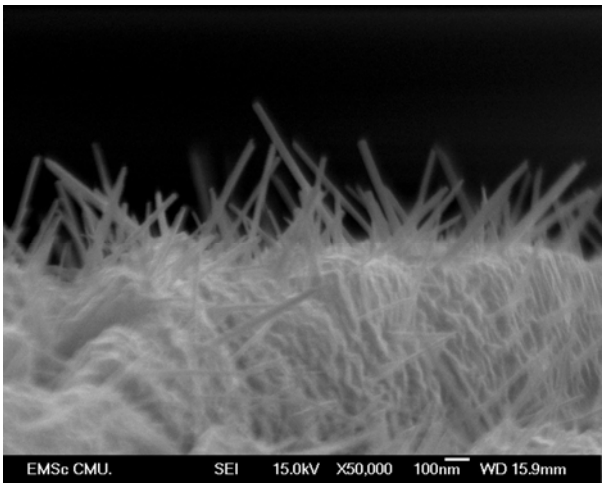


(ก)

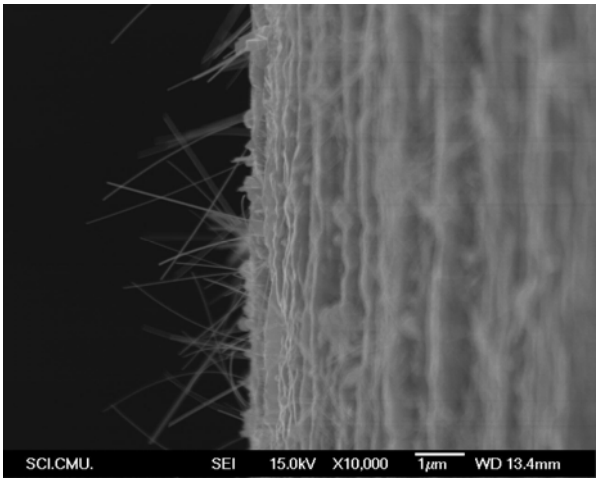


(ข)

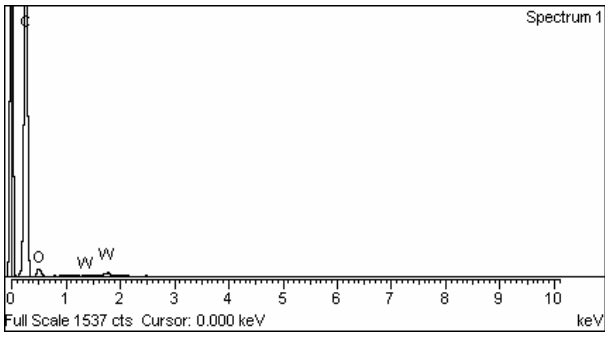
รูปที่ 14. (ก) SEM image และ (ข) EDX spectrum ของ tungsten filament ก่อนการทดลองที่ high temperature


EMSc CMU.
SEI
15.0kV X50,000
100nm
WD 15.9mm

(ก)


SCI.CMU.
SEI
15.0kV X10,000
1μm
WD 13.4mm

(ข)

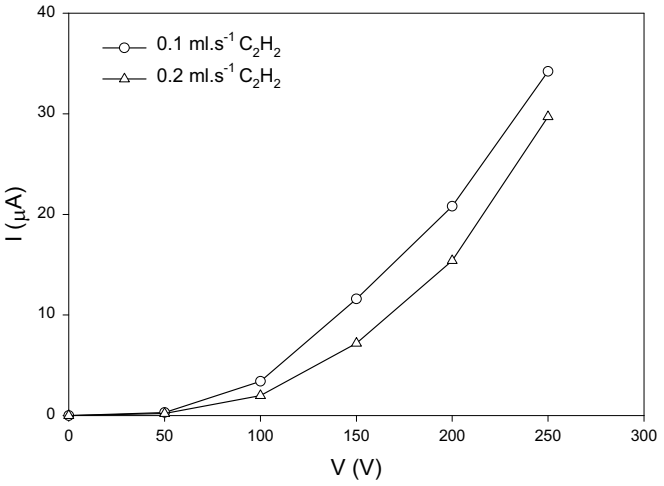


(ค)

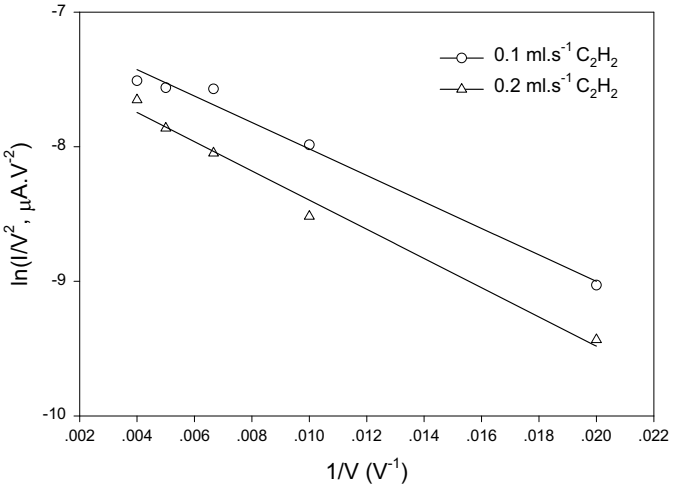
รูปที่ 15. SEM images ของ CNRs ที่ปลูกใน flowing Ar ที่ผสมด้วย (ก) 0.1 ml/s C_2H_2, (ข) 0.2 ml/s C_2H_2 และ (ค) EDX spectrum ของ CNR ที่ปลูกใน Ar-0.2 ml/s C_2H_2

Field emission

ได้ทำการวัด emission current (I) ที่เกิดจากการ applied voltage (V) ระหว่าง copper anode (3.14 cm^2) และ CNR cathode ที่ห่างกัน 2.0 mm ในสูญญากาศที่มีความดัน 10^{-6} torr พบว่า field emission curves และ ความสัมพันธ์ระหว่าง ln (I/V^2) และ (1/V) มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 16 กล่าวคือ applied voltage - emission current มีลักษณะเป็นการ emission ของ electrons จาก CNR cathode ผ่าน vacuum ไปยัง copper anode ความสัมพันธ์ระหว่าง ln (I/V^2) และ (1/V) มีความสอดคล้องกับสมการของ Fowler-Nordheim [19-23] จากกราฟแสดงว่า emission current ถูกความคุมโดย acetylene flow rate จำนวนของ CNRs/พื้นที่ผิว ลักษณะเฉพาะของ CNRs และอื่น ๆ โดย electrons อาจ emit จาก tips ของ CNRs และ wavy surface ของ tungsten filament ได้ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ work function ค่า conductivity ความ perfect ของ CNRs และอื่น ๆ การ emit ของ current จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ applied voltage ที่ 50 V (electric field intensity = 0.025 V/μm) จะให้ least emission current สำหรับ 0.1 และ 0.2 ml/s C_2H_2 มีค่าเท่ากับ 0.3 และ 0.2 μA ตามลำดับ ในการทดลองนี้ได้ทำการวัด field emission ของ CNRs ที่สังเคราะห์บน tungsten filament ของหลอดไฟฟ้าโดย



(ก)



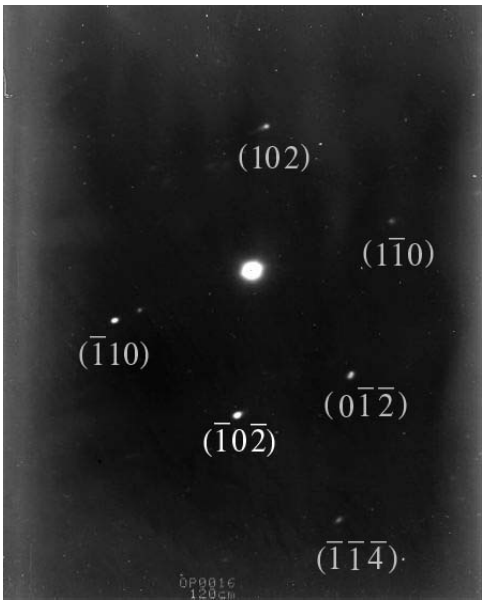
(ข)

รูปที่ 16. (ก) Field-emission curves และ (ข) Fowler-Nordheim plots ของ CNRs ที่สังเคราะห์ที่ 900 K ใน Ar - 0.1 และ 0.2 ml/s C_2H_2

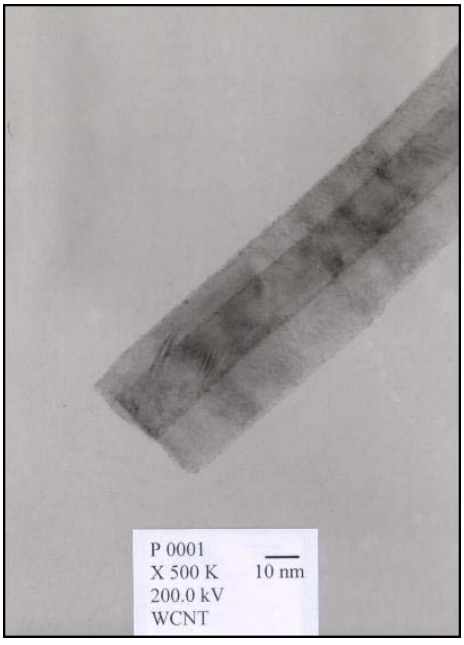
SAED และ TEM

ได้นำ CNRs ที่สังเคราะห์ที่ 900 K ใส่ลงใน beaker ที่มี deionized water สั่นด้วย ultrasonic vibration และหยด CNR-dispersed water บน copper grid ทิ้งให้แห้งใน ambient atmosphere ได้ผลวิเคราะห์ของ SAED pattern และ TEM image ดังแสดงในรูปที่ 17 จากการศึกษา SAED pattern [24] พบว่ามีความสอดคล้องกับระนาบ (102) , $(\bar{1}0\bar{2})$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$ และ $(0\bar{1}\bar{2})$ ที่ปรากฏเป็นการจัดตัวแบบ hexagonal ของ carbon atoms โดยมี diffracting spot ที่อยู่ไกลสุดสอดคล้องกับระนาบ $(\bar{1}\bar{1}\bar{4})$ มุมที่คำนวณได้ระหว่างสอง directions ใด ๆ มีความสอดคล้องกับ diffraction pattern ที่ปรากฏบน film และค่า d-spacing ที่หาจาก (hkl) มีความสอดคล้องกับที่ได้จาก pattern บน film นอกจากระนาบ $(1\bar{1}0)$ และ $(\bar{1}10)$ ในการทดลองนี้ electron beam อาจไม่ตั้งฉากกับ graphite plane อย่างแท้จริง ทำให้เกิดเป็น asymmetric diffraction pattern และยังพบอีกว่า zone axis อยู่ในทิศ $[22\bar{1}]$ ซึ่งมีความขนานกับหรือเกือบจะขนานกับ electron beam

TEM image แสดงให้เห็นเป็นแถบ dark และ light โดยไม่มี hole ภายใน แถบทั้งสองนี้น่าจะเป็น rods ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 18 และ 43 nm หรือ เป็น rods ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 26 และ 35 nm ซ้อนทับกัน โดยผิวนอกของ rods มีลักษณะที่ไม่สม่ำเสมอแสดงว่า carbon nanorod นี้ไม่ perfect



(ก)



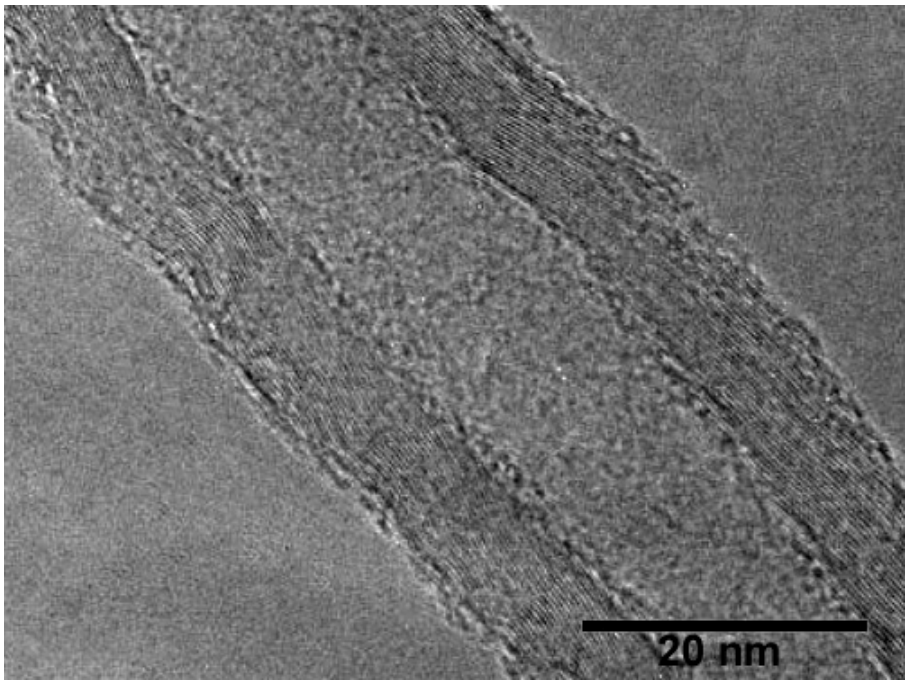
(ข)

รูปที่ 17. (ก) SAED pattern ของ CNR ที่สังเคราะห์ใน Ar-0.2 ml/s C_2H_2 และ (ข) TEM image ของ CNRs ที่สังเคราะห์ใน Ar- 0.1 ml/s C_2H_2

การสังเคราะห์ CNTs โดยใช้ Iron Oxide เป็น Catalyst

TEM

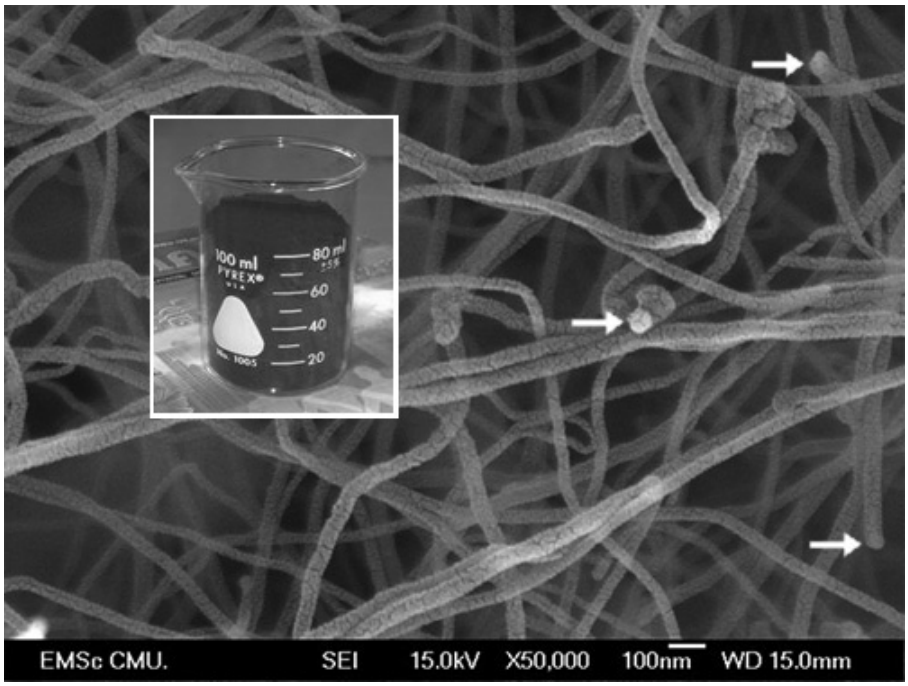
TEM image ของ product ที่เตรียมโดยให้ ethanol vapor ที่ผสมกับ argon เกิดการ decomposition เหนือ ball-milled Fe_2O_3 powder ที่ 650 ^{o}C มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 18 พบว่า CNT เป็นแบบ multi-walls ทั้งผิวนอกและผิวในมีลักษณะ rough เนื่องจากการมี oxygen และ water vapor จากการ decomposition ของ ethanol โดย product ที่ได้นี้มี disordering atoms ด้วยเช่นกัน โดยทั่วไป roughness เป็น surface property ที่เสริม mechanical interlocking ระหว่าง CNTs และ matrix ใน reinforced composites



รูปที่ 18. TEM image ของ product (as-grown) ที่สังเคราะห์โดยให้ ethanolic vapor และ argon ผ่านไปบน Fe_2O_3 (ball-milled) ที่ 650 ^{o}C

SEM และ EDX

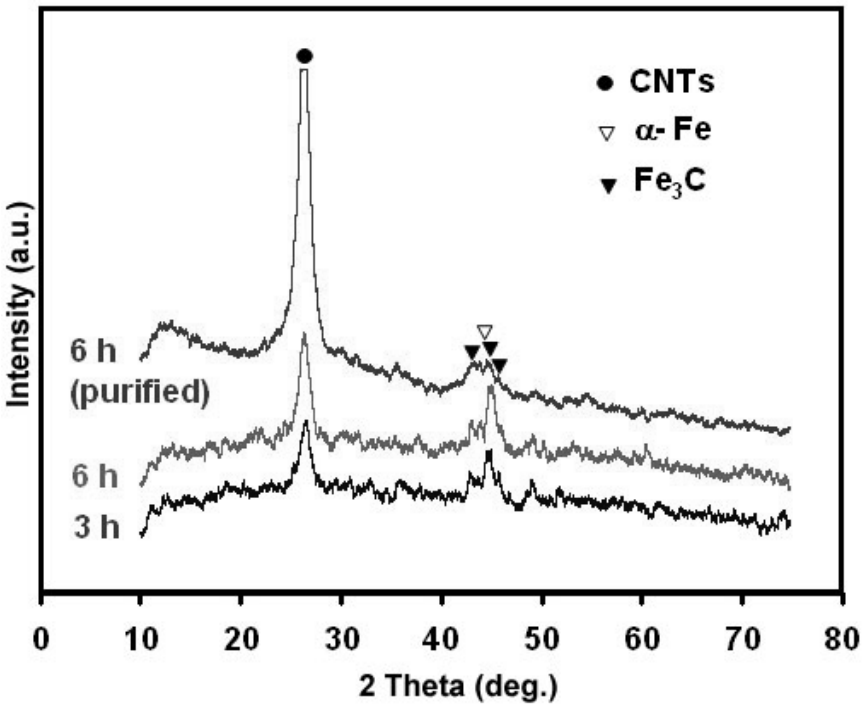
ในการทดลองนี้ตรวจพบว่ามี catalytic particles ด้วยดังแสดงไว้ด้วยลูกศรในรูปที่ 19 ซึ่งเป็นการกำเนิดของ tip-growth mode เส้นผ่าศูนย์กลางของ CNTs อยู่ในช่วง 30-50 nm นอกจากนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์โดยใช้ as-received Fe_2O_3 powder ด้วยเช่นกัน (ไม่ได้แสดงผลทดลอง) และมีเส้นผ่าศูนย์กลางของ CNTs อยู่ในช่วง 100-300 nm โดย ball-milling ทำให้เกิด stress และ crack บน Fe_2O_3 powder ซึ่งจะทำหน้าที่เป็น nano-sized catalyst และมีบทบาทต่อขนาดของ CNTs นอกจากนี้ยังได้แสดงปริมาณของ CNTs ที่สังเคราะห์โดย single batch ไว้ใน beaker ด้วย การวิเคราะห์ด้วย EDX แสดงว่า % at ของ carbon, oxygen และ iron มีค่าเป็น 97, 2.5 และ 0.5 ตามลำดับ



รูปที่ 19. SEM image ของ product (as-grown) และ 80 ml CNTs ที่สังเคราะห์โดย single batch

XRD

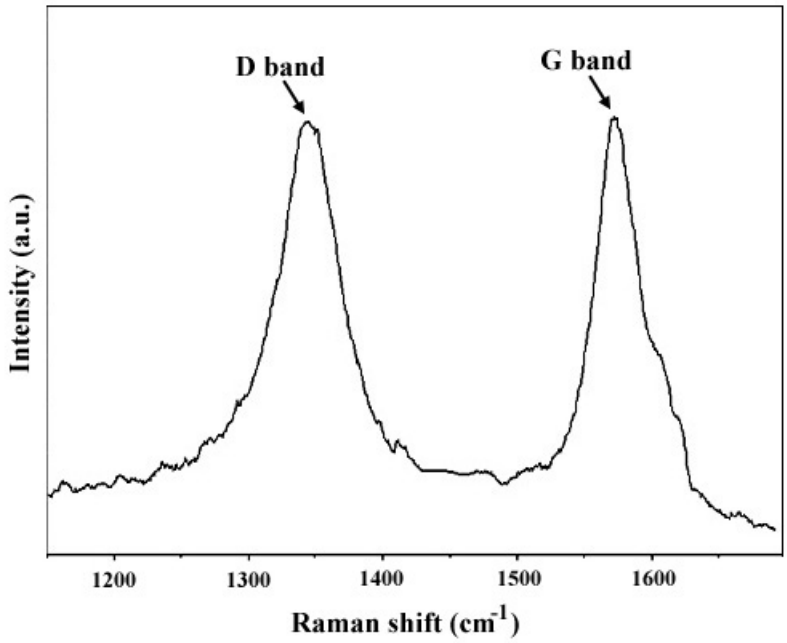
XRD spectra ของ products (as-grown และ purified) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 20 จากการตรวจสอบ peaks พบว่ามีความสอดคล้องกับ CNTs, α-Fe และ Fe_3C แสดงว่า Fe_2O_3 ทำปฏิกิริยากับ ethanol เกิดเป็น Fe และ Fe_3C และจะสังเกตุว่า strongest peak ของ CNTs เกิดที่ 26.2 deg ซึ่งเป็นการ diffraction ของ x-ray จากระนาบ (002) ของผลึก เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่าง products สองชนิดคือ as-grown และ purified พบว่า XRD intensity ของ purified product มีค่าสูงที่สุด การตรวจพบ α-Fe และ Fe_3C จาก XRD spectra นี้มีความสอดคล้องกับผลของ SEM image ที่แสดง catalytic particles ที่ tips ของ CNTs สิ่งเหล่านี้แสดงว่า CNTs เติบโตโดยการ decomposition ของ Fe_3C เป็น Fe และ graphite เช่นกัน [17]



รูปที่ 20. XRD spectra ของ products (as-grown และ purified) ในช่วงเวลาการสังเคราะห์ต่าง ๆ

การวิเคราะห์ Raman

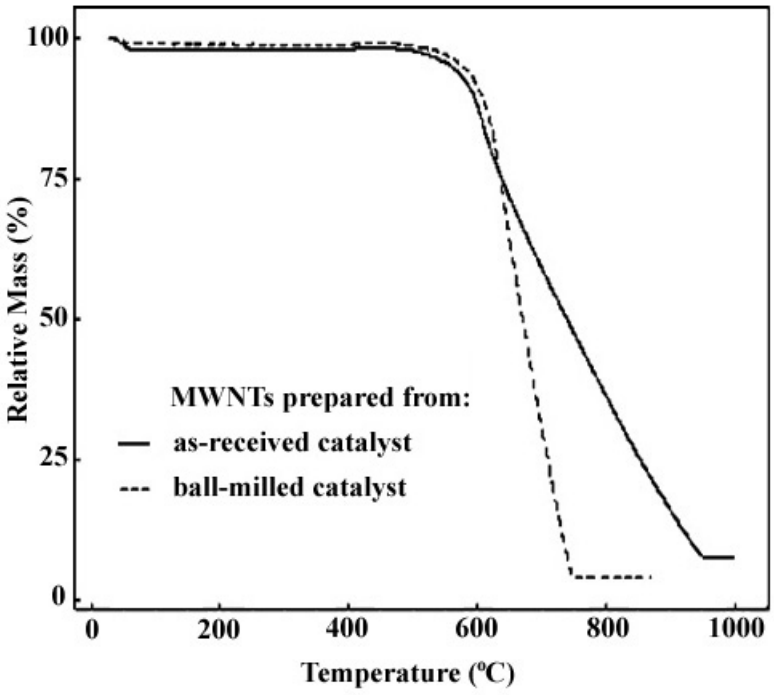
Raman spectrum ของ CNTs (as-grown) ซึ่ง analyze โดยใช้ 488 nm excitation wavelength ได้แสดงไว้ในรูปที่ 21 โดยได้ตรวจพบ D- และ G-bands เกิดขึ้นที่ 1,344 และ 1,572 cm^{-1} ตามลำดับ และ intensity ของ peaks ทั้งสองนี้มีค่าใกล้เคียงกันมากเนื่องจากผลของ surface roughness และ amorphous phase ใน product



รูปที่ 21. Raman spectrum ของ CNTs (as-grown)

TGA

TGA curves ของ CNTs หรือ MWNTs ที่สังเคราะห์โดยใช้ Fe_2O_3 [as-received (A) และ ball-milled (B)] powder ดังแสดงในรูปที่ 22 โดย curves สำหรับ A-CNTs และ B-CNTs แสดง weight loss ในช่วงอุณหภูมิ 497-953 ^{o}C และ 497-741 ^{o}C ตามลำดับ เนื่องจากการ evaporation ของ carbon แสดงว่า A-CNTs มีขนาดใหญ่กว่า B-CNTs ดังนั้น oxidation หรือ evaporation rate สำหรับ A-CNTs จึงน้อยกว่าสำหรับ B-CNTs ที่



รูปที่ 22. TGA curves ของ CNTs หรือ MWNTs ที่สังเคราะห์บน Fe_2O_3 (as-received และ ball-milled) powders

Carbon yield

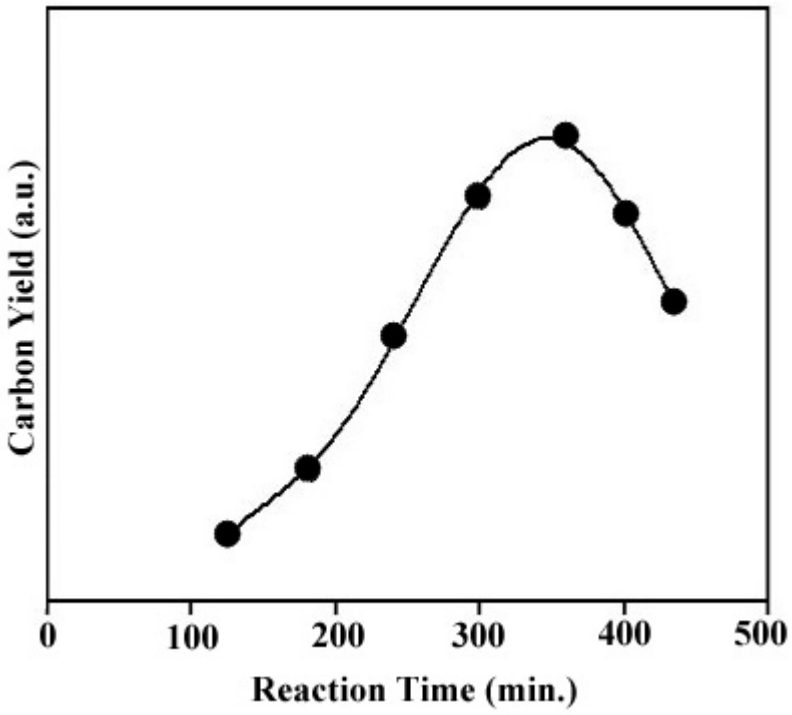
ได้คำนวณหา carbon yield สำหรับ B-CNTs ที่สังเคราะห์ได้บน 1.0 g ball-milled Fe_2O_3 โดยใช้สมการ

$$\text{Carbon yield (wt \%)} = [W_{CNTs} / W_C] \times 100$$

เมื่อ W_{CNTs} = weight ของ CNTs (as-grown) ไม่รวม weight ของ catalyst

และ W_C = approximate weight ของ catalyst

และได้ผลดังแสดงในรูปที่ 23 โดยจะพบว่า carbon yield มีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงจุด maximum เท่ากับ 354 wt % (3.18 g as-grown CNTs) ที่เวลาการสังเคราะห์เท่ากับ 6 h ค่า optimum yield นี้มีความสอดคล้องกันกับ maximum XRD intensity ของ purified CNTs ที่ 6 h เช่นกัน ที่เวลาการสังเคราะห์นานกว่านี้ carbon yield จะค่อย ๆ ลดลง เนื่องจากการลดลงของ catalytic activity



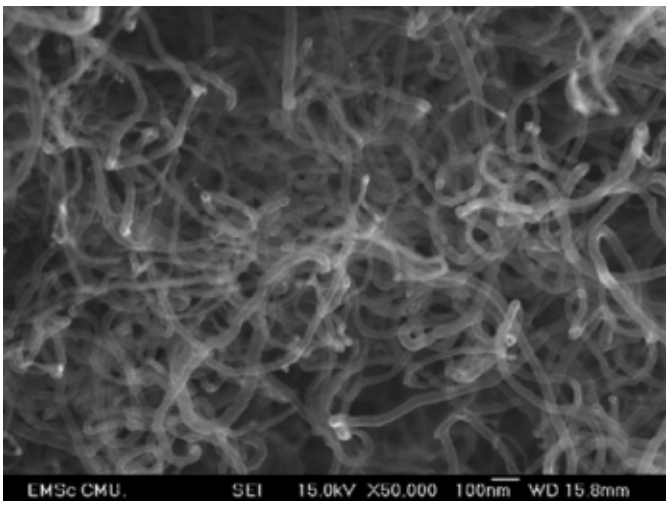
รูปที่ 23. Carbon yield ที่เวลาการสังเคราะห์ต่าง ๆ

การสังเคราะห์ MWNTs โดยใช้ Nickel Oxide เป็น Catalyst

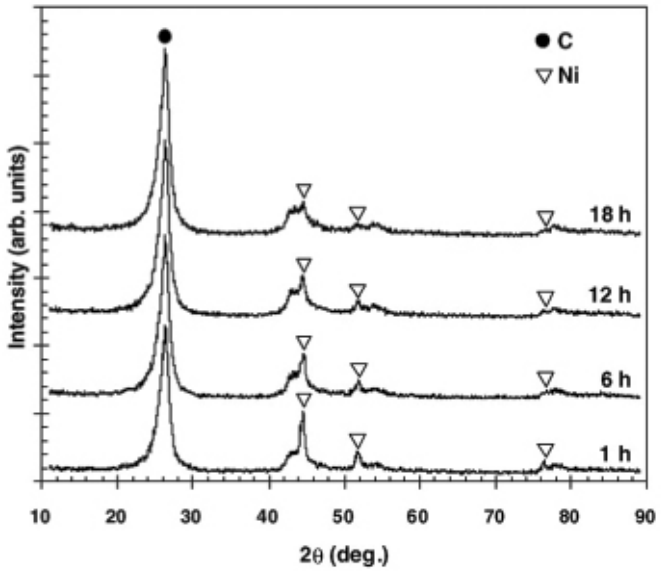
Phase และ morphology

รูปที่ 24 แสดง SEM image ของ MWNTs (as-grown) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 20-50 nm และมีความยาวมากกว่า 10,000 nm ที่น่าสังเกตุคือมี bright contrast เกิดขึ้นที่บางตำแหน่งซึ่งเป็น Ni catalyst จากการศึกษา XRD spectra ของ MWNTs ดังแสดงในรูปที่ 25 พบว่า peak หลักที่ 26.2 deg สอดคล้องกับ carbon ส่วน peaks ย่อยที่ 44.5, 51.8 และ 76.4 deg มีความสอดคล้องกับ FCC structure ของ Ni catalyst แสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกันระหว่างผลของ XRD spectra และ SEM image เมื่อให้เวลาการทดลองเพิ่มมากขึ้น peak หลักจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วน peaks ย่อยมีแนวโน้มลดลง สำหรับการสังเคราะห์ที่ 18 h ได้แสดงให้เห็นว่า peak หลักมีลักษณะค่อนข้าง broad แสดงว่ามี defect เกิดมากขึ้น

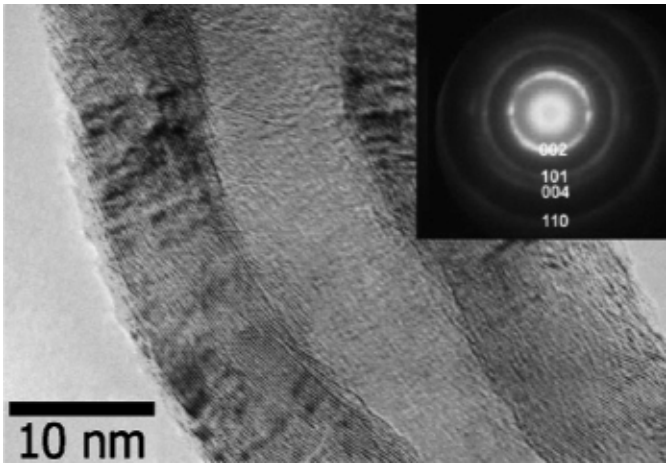
TEM image และ SAED pattern ของ MWNT ในรูปที่ 26 แสดงให้เห็นถึง graphitic layer และมี defect บ้างเล็กน้อยปรากฏบน TEM image โดยที่ SAED pattern มีความสอดคล้องกับระนาบ (002), (101), (004) และ (110) ของ carbon (hexagonal structure)



รูปที่ 24. SEM image ของ MWNTs (as-grown) ที่สังเคราะห์ในเวลา 6 h



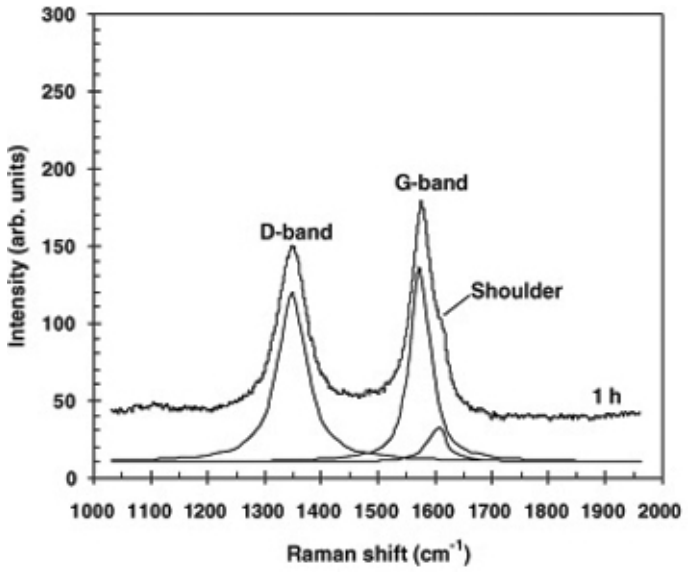
รูปที่ 25. XRD spectra ของ MWNTs (as-grown) ที่สังเคราะห์ในเวลา 1-18 h



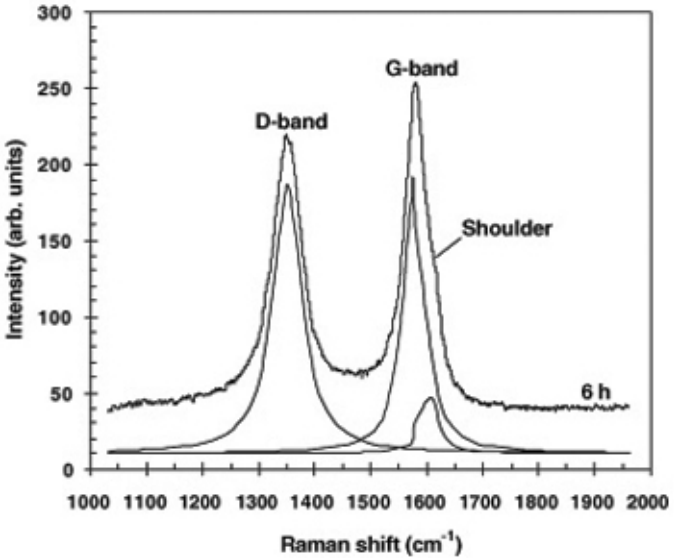
รูปที่ 26. TEM image และ SAED pattern ของ MWNT (individual)

Vibrational mode

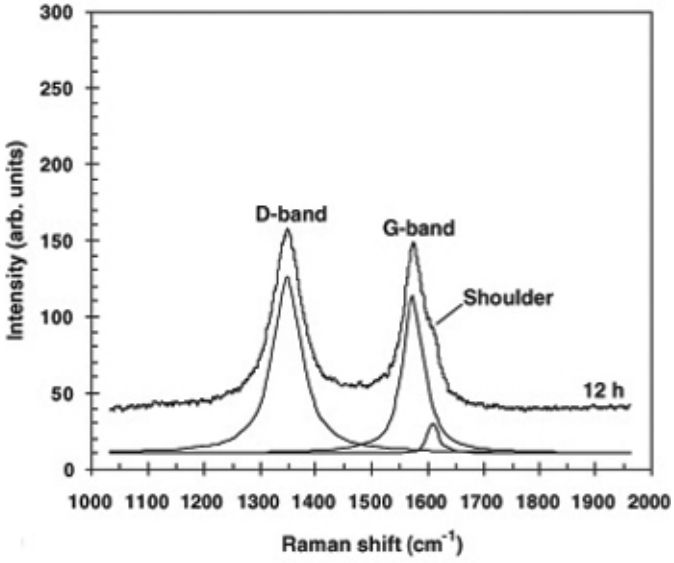
Raman spectra ของ MWNTs ดังในรูปที่ 27 แสดง peaks ที่ 1,349, 1,576 และ 1,605 cm^{-1} ซึ่งมีความสอดคล้องกับ D-band (disorder-induced vibrational mode), G-band (in-plane carbon stretching mode) และ shoulder (S) ของ G-band (associated with defects) [25] ตามลำดับ และได้แสดงอัตราส่วน intensity (I) ของ D- และ G-bands (I_D/I_G) และของ S- และ G-bands (I_S/I_G) ไว้ในตารางที่ 3 โดย I_D/I_G มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น แต่ I_S/I_G มีค่าเกือบคงเดิม



(ก)


G-band
D-band
Shoulder
6 h
Intensity (arb. units)
Raman shift (cm-1)
0
50
100
150
200
250
300
1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000

(ข)


D-band
G-band
Shoulder
12 h
Intensity (arb. units)
Raman shift (cm-1)
0
50
100
150
200
250
300
1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000